

(2)

GERMAN OFFENLEGUNGSSCHRIFT 1 567 937

Goodenough *et al.*

Publication data October 1, 1970

---

TRANSLATION OF THE PERTINENT PORTIONS FROM GERMAN  
INTO ENGLISH

Pages 1 and 2:

The present invention relates to a method for manufacturing solid solutions of carnallite type, especially the manufacture of carnallite compounds having the empirical formula  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$ , wherein the sum of molar fractions of  $x(KCl)$  and  $y(NH_4Cl)$  equals the number of  $MgCl_2$  moles, from salt solutions.

In the manufacture of magnesium by electrolysis from magnesium chloride, certain magnesium reduction cells require the presence of a fixed amount of potassium chloride in the cell supply of anyhydrous magnesium chloride. The method according to the invention makes it possible to manufacture a solid solution of  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  having the desired fixed weight ratio of magnesium chloride to potassium chloride. The real cell supply can be prepared by removal of the hydrate water and sublimation of the ammonium chloride from the compositions obtainable according to the invention.

It was found that magnesium chloride can be separated effectively out of salt solutions containing sodium, calcium, potassium, lithium and/or strontium in the form of a composition having the empirical formula  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  by adding ammonium chloride to such salt solutions. The molar ratio of potassium chloride to ammonium chloride in the solid solution is controlled directly through the amounts of ammonium chloride added. In this way it is possible to obtain a predetermined product composition. By using this method it is possible to recover the magnesium chloride from salt solutions that contain, among other salts, amounts of  $MgCl_2$  as low as 4 to 5 %.

Page 6, example:**Example**

15 g ammonium chloride was introduced to brine havin the specific weight of 1.37, the pH of 3.5 and the following composition by weight:

<u>Constituent</u>	<u>wt-%</u>
Potassium chloride	2.37
Sodium chloride	0.55
Calcium chloride	29.00
Strontium chloride	0.7
Lithium chloride	0.078
Magnesium chloride	4.80
Water (balance) about	62.50

The whole mixture was then heated to 70°C for dissolving the ammonium chloride, and thereafter cooled to 25°C. A precipitation of 30.4 g was thus formed. The precipitation was filtered away from the solution and dried at 60°C.

In this way, 25.7 g of dry precipitate was obtained. This had the following composition:

<u>Constituent</u>	<u>wt-%</u>
Magnesium chloride	26.20
Ammonium chloride	19.41
Potassium chloride	4.63
Sodium chloride	0.45
Calcium chloride	12.98
Water (balance) about	36.33

Calcium chloride, sodium chloride and the portion of potassium chloride not present chemically bound in the solid solution of  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{KCl} \cdot y\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  can be removed by washing of the precipitate. By x-ray diagram and chemical analysis, it was verified that the precipitate consisted of the solid solution of  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{KCl} \cdot y\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  after the removal of the above-mentioned impurities.

⑤1

Int. Cl.:

C 01 d, 3/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 12 I, 3/06

⑩  
⑪

# Offenlegungsschrift 1567937

⑫  
⑬  
⑭

Aktenzeichen: P 15 67 937.5 (D 52083)

Anmeldetag: 23. Januar 1967

Offenlegungstag: 1. Oktober 1970

⑯

Ausstellungsriorität: —

⑰  
⑱  
⑲  
⑳

Unionspriorität

Datum:

Land:

Aktenzeichen:

㉑

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung fester Lösungen vom Karnallittyp

㉒  
㉓  
㉔

Zusatz zu:

Ausscheidung aus:

㉕

Anmelder: The Dow Chemical Company, Midland, Mich. (V. St. A.)

㉖

Vertreter: Ruschke, Dr.-Ing. H.; Aguilar, Dipl.-Ing. H.; Patentanwälte,  
1000 Berlin und 8000 München

㉗

Als Erfinder benannt: Goodenough, Robert Duane; Gaska, Remigius Algimantas; Midland;  
Belski, Richard Cisimer, Bay City; Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 8. 1969

DR 1969 701

1567937

1 BERLIN 33

Auguste-Viktoria-Straße 65  
Pat.-Anw. Dr. Ruschke  
Telefon 0611/89 70 21  
89 74 48  
Postcheckkonto:  
Berlin West 7494  
Bankkonto:  
Bank f. Handel u. Industrie  
Depositenkasse 52  
Berlin 33  
Teplitzer Straße 42  
Kto. 22 7608  
Telegramm-Adresse:  
Quadratur Berlin

Dr.-Ing. HANS RUSCHKE  
Dipl.-Ing. HEINZ AGULAR  
PATENTANWÄLTE

23. JAN. 1967

8 MUN. HEN 27

Plenzener Straße 2  
Pat.-Anwalt. Aguilar  
Telefon: 0811/48 08 24  
89 72 88  
Postcheckkonto:  
München 622 77  
Bankkonto:  
Dresdner Bank  
München  
Dep.-Kasse Leopoldstraße  
Kto. 55 815  
Telegramm-Adresse:  
Quadratur München

Hu/My

Case 9952-F

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, Michigan / U.S.A.

---

Verfahren zur Herstellung fester Lösungen vom Karnallittyp

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fester Lösungen vom Karnallittyp, insbesondere die Herstellung von Karnallitverbindungen der empirischen Formel  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$ , worin die Summe der Molbruchteile von x(KCl) und y(NH<sub>4</sub>Cl) gleich der Zahl der MgCl<sub>2</sub>-Mole ist, aus Salzlösungen.

Bei der Herstellung von Magnesium durch Elektrolyse von Magnesiumchlorid erfordern bestimmte Magnesiumreduktionszellen die Gegenwart einer festen Menge Kaliumchlorid in der Zellenbeschickung aus wasser-

009840/1638

BAD ORIGINAL

- 2 -

freiem Magnesiumchlorid. Das Verfahren der Erfindung ermöglicht die Herstellung einer festen Lösung von  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$ , die das gewünschte bestimmte Gewichtsverhältnis von Magnesiumchlorid zu Kaliumchlorid aufweist. Die tatsächliche Zellenbeschickung kann durch Entfernung des Hydratwassers und Sublimation von Ammoniumchlorid aus den erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen hergestellt werden.

Es wurde gefunden, daß Magnesiumchlorid wirksam von Natrium, Calcium, Kalium, Lithium und/oder Strontium haltigen Salzlösungen in Form einer Zusammensetzung, der die empirische Formel  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  zu kommt, abgetrennt werden kann, indem derartigen Salzlösungen Ammoniumchlorid zugesetzt wird. Das Molverhältnis von Kaliumchlorid zu Ammoniumchlorid in der festen Lösung wird direkt durch die zugegebenen Ammoniumchloridmengen geregelt. Hierdurch wird es möglich, eine definierte Produktzusammensetzung zu erzielen. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist es möglich, das Magnesiumchlorid aus Salzlösungen zu gewinnen, die neben anderen Salzen so wenig wie 4 bis 5%  $MgCl_2$  enthalten.

009840/1638

BAD ORIGINAL

- 3 -

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß festes Ammoniumchlorid einer Salzlösung in solcher Menge zugeführt wird, daß ein gewisses Verhältnis von Ammoniumchlorid zu Magnesiumchlorid im Bereich von etwa 0,28 bis 1,7 und ein Gewichtsverhältnis von Ammoniumchlorid zu Kaliumchlorid im Bereich von etwa 0,63 bis etwa 3,8 erhalten wird, wobei  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  ausfällt. Im allgemeinen sollte bei der Durchführung des Verfahrens das Gewichtsverhältnis von Magnesiumchlorid zu Kaliumchlorid im Bereich zwischen 1,9 und 7,15 liegen. Die obere Grenze dieses Bereichs, d.h. 7,15, kommt in Anwendung, wenn die Lösung sowohl hinsichtlich Magnesiumchlorid als auch hinsichtlich Kaliumchlorid bei  $35^{\circ}C$  gesättigt ist. Wenn die Lösung jedoch nicht mit Kaliumchlorid gesättigt ist, kann die obere Grenze höher liegen als 7,15. Das Produkt  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  wird ausgefällt und danach von der Lösung abgetrennt. Vorzugsweise wird die Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis  $95^{\circ}C$  erhitzt, um alles Ammoniumchlorid in Lösung zu bringen und dann gekühlt, vorzugsweise auf Raumtemperatur oder darunter. Der Niederschlag wird dann abfiltriert und getrocknet, z.B.

009840 / 1638  
BAD ORIGINAL

- 4 -

bei einer Trocknungstemperatur von 70 bis 80°C, während etwa 8 bis etwa 18 Stunden.

Wenn der Niederschlag von  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  aus der Salzlösung bei einer Temperatur entfernt wird, die niedriger als Raumtemperatur liegt, z.B. 10°C, steigt die Ausbeute an  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$ . Die Gewinnung des ausgefällten Produktes bei einer Temperatur über Raumtemperatur (z.B. 35°C) vermindert die Produktausbeute.

Bei einer Abänderung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Sole, die Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Strontiumchlorid enthält, eingedampft, gewöhnlich am Siedepunkt, um die Sole hinsichtlich Magnesiumchlorid zu konzentrieren, wobei durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu dieser Lösung ein Niederschlag des Komplexes  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  auftritt.

In der Praxis schwankt der Magnesiumchloridgehalt der Sole, der für die Ausfällung von  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot$

009840 / 1638

BAD ORIGINAL

- 5 -

$y\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nach der Zugabe von Ammoniumchlorid erforderlich ist, mit dem Calciumsalzgehalt der Salzlösung (z.B. zwischen 2 und 38 Gew.% Calciumchlorid). Zur Erläuterung sei erwähnt, daß beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von etwa 35°C Sole mit hohem Calciumsalzgehalt (z.B. 25 bis 38 Gew.-%) einen niedrigen Magnesiumchloridgehalt (z.B. 4 Gew.-%  $\text{MgCl}_2$ ) kompensieren und die Ausfällung des Produktes mit Ammoniumchlorid sicherstellen. Wenn dagegen die Calciumsalzkonzentration niedrig ist (z.B. 0 bis etwa 25%), kann eine höhere  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration (z.B. etwa 27,0 bis etwa 9,5%) erforderlich sein, um die Ausfällung von  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{KCl} \cdot y\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus der Salzlösung bei der Ammoniumchloridzugabe einsetzen zu lassen.

Diese Werte gelten für einen Temperaturbereich, d.h. 35°C. Bei anderen Temperaturen können etwas andere Konzentrationsverhältnisse erforderlich sein. Bei einer niedrigeren Temperatur ist weniger Magnesiumchlorid erforderlich. Bei einer höheren Temperatur kann mehr Magnesiumchlorid erforderlich sein, um den gewünschten Niederschlag zu erhalten.

- 6 -

Das Ammoniumchlorid sollte für die Verwendung beim Verfahren der Erfindung in fester Form vorliegen. Der Feinheitsgrad jedoch ist nicht von Bedeutung.

Eine Variation des pH-Wertes der ursprünglichen Salzlösung (z.B. zwischen 1 und 6) hat keine merkliche Wirkung auf die Ergebnisse des vorliegenden Verfahrens.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung weiter.

#### Beispiel

15 g Ammoniumchlorid wurden zu 200 g einer Sole zugesetzt, die ein spezifisches Gewicht von 1,37, einen pH-Wert von 3,5 und folgende Zusammensetzung, auf das Gewicht bezogen, aufwies:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.%</u>
Kaliumchlorid	2,37
Natriumchlorid	0,55
Calciumchlorid	29,00
Strontiumchlorid	0,70
Lithiumchlorid	0,078
Magnesiumchlorid	4,80
Wasser (durch Differenz) etwa	62,50

- 7 -

Die gesamte Mischung wurde dann zur Auflösung des Ammoniumchloride auf 70°C erhitzt und dann auf 25°C gekühlt. Hierbei bildete sich ein Niederschlag von 30,4 g. Dieser Niederschlag wurde aus der Lösung abfiltriert und bei 60°C getrocknet.

Man erhielt so 25,7 g trockenen Niederschlag. Dieser wies folgende Zusammensetzung auf:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.%</u>
Magnesiumchlorid	26,20
Ammoniumchlorid	19,41
Kaliumchlorid	4,63
Natriumchlorid	0,45
Calciumchlorid	12,98
Wasser (durch Differenz) etwa	36,33

Calciumchlorid, Natriumchlorid und derjenige Teil des Kaliumchlorids, der nicht in der festen Lösung von  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  chemisch gebunden vorliegt, können durch Waschen des Niederschlags entfernt werden. Durch Röntgendiagramm und chemische Analyse wurde sichergestellt, daß der Niederschlag nach Entfernung der obigen Verunreinigungen aus der festen Lösung von  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  bestand.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung einer festen Lösung von  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$ , worin die Summe der Molbruchteile  $x(KCl)$  und  $y(NH_4Cl)$  gleich der Zahl der Mole  $MgCl_2$  ist, aus einer Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid in einem Gewichtsverhältnis von wenigstens 1,9 enthaltenden Salzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß (a) festes Ammoniumchlorid der Salzlösung in solcher Menge zugesetzt wird, daß in der Lösung ein Gewichtsverhältnis  $NH_4Cl$  zu  $KCl$  im Bereich von etwa 0,63 bis etwa 3,8 und ein Gewichtsverhältnis  $NH_4Cl$  zu  $MgCl_2$  im Bereich von etwa 0,28 bis etwa 1,7 erhalten wird, ~~xxx~~ ~~xxx~~ ~~xxx~~ und (b) das ausgefallene Produkt  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  von der restlichen Lösung abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Sole verwendet wird, die 2 bis 38 Gew.% Calciumchlorid und 4 bis 27 Gew.% Magnesiumchlorid enthält.

- 9 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von Ammoniumchlorid und Salzlösung zur Auflösung des Ammoniumchlorids auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 95°C erhitzt und dann zur Fallung des  $MgCl_2 \cdot xKCl \cdot yNH_4Cl \cdot 6H_2O$  gekühlt wird.

-----